



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 199 14 325 C 1**

⑤ Int. Cl.7:
G 11 B 7/24

⑳ Aktenzeichen: 199 14 325.0-53
㉑ Anmeldetag: 30. 3. 1999
㉒ Offenlegungstag: –
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 6. 7. 2000

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Berneth, Horst, Dr., 51373 Leverkusen, DE;
Bieringer, Thomas, Dr., 51375 Leverkusen, DE;
Hagen, Reiner, Dr., 51375 Leverkusen, DE;
Kostromine, Serguei, Dr., 53913 Swisttal, DE

⑥⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
US 53 84 221 A

⑤④ Wiederbeschreibbares optisches Aufzeichnungsmaterial für blaue Laser

⑤⑦ Optisches Aufzeichnungsmaterial für binäre und/oder Multibit- und/oder Volumendatenspeicherung, enthaltend mindestens einen, bei Bestrahlung durch polarisierte elektromagnetische Strahlung seine räumliche Anordnung verändernden polymeren und/oder oligomeren Azofarbstoff und gegebenenfalls mindestens eine formanisotrope Gruppierung, dadurch gekennzeichnet, daß
– das Absorptionsmaximum des Farbstoffs wenigstens 30 nm, bevorzugt 40 nm von 400 nm verschieden ist und
– der Farbstoff bei 400 nm eine optische Dichte von höchstens 60% seines Absorptionsmaximums erreicht und
– eine Wiederbeschreibbarkeit durch Änderung des Polarisationszustandes des aktinischen Lichtes vorliegt, wobei nach einem Lösch-/Wiederschreib-Cyclus eine Intensität von mindestens 80% des ursprünglichen Wertes erreicht wird, und
– wobei der Schreibvorgang bei sonst gleichen Bedingungen bei 400 nm nicht langsamer abläuft als bei 500 nm und die dabei induzierten Doppelbrechungswerte sich nicht um mehr als 10% von den bei 500 nm induzierten Doppelbrechungswerten unterscheiden.

DE 199 14 325 C 1

DE 199 14 325 C 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein optisches Aufzeichnungsmaterial für die binäre und/oder Multibit- und/oder Volumendatenspeicherung, dessen Herstellung und Verwendung als Speichermaterial bei Wellenlängen um 400 nm.

- 5 Es gibt im Stand der Technik bereits Materialien für die binäre und/oder Multibit- und/oder Volumendatenspeicherung, die Azofarbstoffe als Antennen für das einfallende Licht besitzen. Insbesondere die Klasse der Seitenkettenpolymere, bei der neben den Azofarbstoffen noch formanisotrope Komponenten als Seitenketten Verwendung finden, zeichnen sich durch die Größe der lichtinduzierbaren Doppelbrechung aus. Bei diesen Materialien vollziehen die Farbstoffe in Kombination mit formanisotropen Komponenten eine Orientierung im aktinischen Lichtfeld, falls sie mit polarisiertem

- 10 Licht geeigneter Wellenlänge bestrahlt werden: Es kommt zum Aufbau einer lichtinduzierten Doppelbrechung.
US-Patentschrift US 5 384 221 beschreibt ein optisches Aufzeichnungsmaterial zur binären und/oder Multibit- und/oder Volumendatenspeicherung, enthaltend mindestens einen, bei Bestrahlung durch polarisierte elektromagnetische Strahlung seine räumliche Anordnung verändernden polymeren und/oder oligomeren Azofarbstoff und gegebenenfalls mindestens eine formanisotrope Gruppierung.

- 15 Diese Materialien erfüllen jedoch noch nicht alle Anforderungen, insbesondere können sie aufgrund ihres Absorptionsverhaltens (zu hohe optische Dichte) bei 400 nm nicht zur Datenspeicherung herangezogen werden: In Reflexionsaufbauten wird das aktinische Licht in den Aufzeichnungsschichten schon nach wenigen Atomlagen merklich absorbiert werden und die komplette Dicke des Aufzeichnungsmaterials ist durch das aktinische Licht nicht zu erfassen. Dies führt zum einen dazu, daß es beim Speichern der optischen Information durch die Lichtabsorption zu einer deutlichen Erhöhung der Proben-temperatur kommt. Unter deutlicher Erhöhung der Proben-temperatur wird eine Temperaturerhöhung

- 20 von mindestens 20°C, genauer von mindestens 50°C, besonders von mehr als 100°C und ganz besonders von mindestens 140°C verstanden. Diese Temperaturerhöhung kann zum Beispiel mit einem IR-Thermokopf (Inframetrics Thermocam PM 290) gemessen werden.
Zum anderen verhindert die hohe Absorption ein Lesen der lichtinduzierten Information mit der Wellenlängen, die zum Schreiben verwendet wurde: Das vom Aufzeichnungsmaterial am Detektionsaufbau ankommende Licht ist zu schwach, um noch ein ausreichendes Signal-Rauschverhältnis zu besitzen. Ein ausreichendes Signal-/Rauschverhältnis liegt vor, wenn die Intensität des detektierten Lichtes sich um eine Größenordnung vom Streuuntergrund abhebt.

- Diese bekannten Materialien zeigen manchmal keine ausreichende Wiederbeschreibbarkeit: Es wurde bereits gezeigt, daß sich im Falle der Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht durch eine Drehen der Polarisationsrichtung des aktinischen Lichtes um beispielsweise 90°, die zuvor induzierte Doppelbrechung löschen läßt. Alternativ kann beispielsweise durch die Verwendung zirkular polarisierten Lichtes die Doppelbrechung reduziert werden. Bei einem erneuten Schreibvorgang wird bei der Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht im Stand der Technik allerdings nicht der Doppelbrechungswert erzeugt, wie er beim Beschreiben einer isotropen Probe erzielt wurde.

- Aus den oben genannten Gründen (zu hohe optische Dichte) war insbesondere bei Wellenlängen um 400 nm eine Wiederbeschreibung nicht möglich.

- 35 Die Beschreibbarkeit bei 400 nm ist jedoch für den Einsatz der gerade kommerziell erhältlichen blauen Laserdioden (NICHIA) von großer Bedeutung, da diese Laserdioden die Erzeugung höherer Speicherdichten ermöglichen.

- Es bestand demnach ein Bedarf nach einem Aufzeichnungsmaterial, das zur optischen Datenspeicherung für den Wellenlängenbereich der blauen Laserdioden verwendet werden kann. Dieses Material sollte in puncto lichtinduzierbarer Doppelbrechung vergleichbare Werte bei der Belichtung im blauen (um 400 nm) erzielen, wie bei der Belichtung im grünen Spektralbereich (um 515 nm). Es sollte zudem eine Wiederbeschreibbarkeit besitzen.

- 40 Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß die in dieser Anmeldung aufgeführten Aufzeichnungsmaterialien die genannten Anforderungen erfüllen.

- Gegenstand der Erfindung ist demnach ein optisches Aufzeichnungsmaterial, das sich für binäre und/oder Multibit- und/oder Volumendatenspeicherung einsetzen läßt und das mindestens einen, bei Bestrahlung seine räumliche Anordnung verändernden polymeren und/oder oligomeren Azofarbstoff sowie gegebenenfalls mindestens eine formanisotrope Gruppierung enthält. Das Aufzeichnungsmaterial ist dadurch gekennzeichnet, daß

- das Absorptionsmaximum des Farbstoffs wenigstens 30 nm bevorzugt 40 nm von 400 nm verschieden ist und
- der Farbstoff bei 400 nm eine optische Dichte von höchstens 60% seines Absorptionsmaximums erreicht und
- eine Wiederbeschreibbarkeit durch Änderung des Polarisationszustandes des aktinischen Lichtes vorliegt, wobei nach einem Lösch-/Wiederschreib-Cyclus eine Intensität von mindestens 80% des ursprünglichen Wertes erreicht wird, und
- wobei der Schreibvorgang bei sonst gleichen Bedingungen bei 400 nm nicht langsamer abläuft als bei 500 nm und dabei induzierten Doppelbrechungswerte sich nicht um mehr als 10% von den bei 500 nm induzierten Doppelbrechungswerten unterscheiden.

- 55 Dies wird z. B. von Polymeren erreicht, deren Absorptionsmaximum (AM) des Farbstoffs kleiner als 370 nm, bevorzugt 360 nm ist.

- 60 Es ist aber ebenfalls möglich, daß Polymere und oder Oligomere verwendet werden, deren Absorptionsmaximum des Farbstoffs größer als 450 nm ist.

- Sehr gute Ergebnisse wurden erzielt, wenn im Aufzeichnungsmaterial ein Copolymer enthalten ist, das mindestens eine Komponente enthält deren AM größer als 450 nm, mindestens eine Komponente enthält, deren AM kleiner als 360 nm ist.

- 65 Besonders vorteilhafte Effekte lassen sich erzielen, wenn die Absorptionsbande mit der maximalen Absorption besonders schmal ist.

- Außerdem ist besonders darauf zu achten, daß das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial im Feststoff bei einer Dicke von 250 nm eine optische Dichte ≤ 1 bevorzugt kleiner gleich 0,5, ganz besonders bevorzugt kleiner gleich 0,3

bei einer Wellenlänge in einem Wellenlängenbereich von 380 bis 420 nm, bevorzugt von 390 bis 410 nm, ganz besonders bevorzugt von 395 bis 405 nm besitzt.

Die optische Dichte kann mit kommerziellen UV-/VIS-Spektrometern (z. B. CARY, 4G, UV-/VIS Spektrometer) bestimmt werden.

Ist dies gewährleistet, so lassen sich die erfindungsgemäßen Effekte günstig dadurch erzielen, daß das Aufzeichnungsmaterial mit elektromagnetischer Strahlung (Licht) im Wellenlängenbereich von Lasern bevorzugt zwischen 380 bis 420 nm, besonders bevorzugt zwischen 390 und 410 nm, ganz besonders bevorzugt zwischen 395 und 405 nm behandelt wird.

Der Leseprozeß sollte im günstigsten mit Licht der selben Wellenlänge durchgeführt werden. Ist dies in manchen Fällen nicht möglich, so kann die Wellenlänge größer sein, wobei bevorzugt die Wellenlänge nur geringfügig größer sein soll.

Die Reorientierung der Farbstoffe nach der Belichtung mit aktinischem Licht resultiert beispielsweise aus Untersuchungen zur polarisierten Absorptionsspektroskopie: Eine zuvor mit aktinischem Licht belichtete Probe wird zwischen 2 Polarisatoren im UV-/VIS-Spektrometer (z. B. Firma CARY 4G, UV-/VIS Spektrometer) im Spektralbereich der Absorption der Farbstoffe untersucht. Beim Drehen der Probe um die Probennormale und geeigneter Polarisatorenstellung, beispielsweise im gekreuzten Zustand, folgt die Reorientierung der Farbstoffe aus dem Intensitätsverlauf der Extinktion als Funktion des Probenwinkels und ist dadurch eindeutig bestimmbar.

Ein wichtiger Parameter, der im folgenden noch öfter Bedeutung erlangt, ist die Orientierung der Moleküllängsachse. Die Moleküllängsachse kann beispielsweise anhand der Molekulargestalt durch molecular modelling (z. B. CERIUS²) bestimmt werden.

Ein wichtiger Parameter für die erfindungsgemäßen Farbstoffe ist deren Empfindlichkeit auf aktinisches Licht nach dem Schreibvorgang.

Ein Maß für die Empfindlichkeit eines Moleküls auf das aktinische Licht ist beispielsweise die holographische Sensitivität. Sie errechnet sich beispielsweise aus der holographischen Wachstumskurve, also der Entwicklung der Beugungseffizienz (= abgebeugte Intensität bezogen auf einfallende Intensität des Leselasers) als Funktion der von den Schreibstrahlen deponierten Energie. Die Sensitivität ist definiert als Steigung der Wurzel der Beugungseffizienz nach der deponierten Energie, normiert auf die Dicke des Speichermediums.

Auf mikroskopischer Ebene bedeutet Empfindlichkeit die Wahrscheinlichkeit, daß ein Photon ein Molekül vom elektronischen Grundzustand in einen angeregten Zustand überführt, der in der Regel mit einer cis-Konfiguration beschrieben wird.

Der Farbstoff verringert sein Absorptionsverhalten, insbesondere seine Empfindlichkeit auf das aktinische Licht zum Beispiel dadurch, daß er in die Richtung senkrecht zur Polarisationsrichtung des aktinischen Lichtes klappt und seine Moleküllängsachse mit der Polarisationsrichtung des aktinischen Lichtes einen Winkel zwischen 10° und 90°, bevorzugt zwischen 50° und 90° besonders bevorzugt zwischen 75° und 90° und ganz besonders bevorzugt zwischen 85° und 90° zu liegen kommt. Derartige Farbstoffe stehen für weitere Schreibvorgänge dann nicht mehr zur Verfügung, wenn keine Komponente des Polarisierbarkeitstensors mehr mit dem aktinischen Licht wechselwirken kann und so beim erneuten Schreiben nach einem Löschvorgang der beim vorigen Schreiben erreichte Doppelbrechungswert nicht mehr erreicht wird. Derartige Farbstoffe sind beispielsweise dadurch gekennzeichnet, daß ihr Polarisierbarkeitstensor eine langgestreckte Form hat.

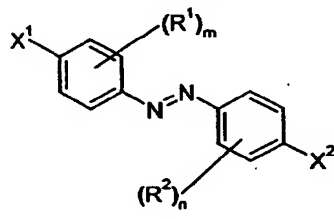
Es ist erfindungswesentlich, daß die Empfindlichkeit auf das aktinische Licht der erfindungsgemäßen Farbstoffe nach Einschreiben der induzierten Doppelbrechung auf einem endlichen Wert erhalten bleibt, und diese Empfindlichkeit bei mindestens 5%, bevorzugt 10%, besonders bevorzugt 15%, ganz besonders bevorzugt 20% des ursprünglichen Wertes liegt, wenn die Moleküllängsachse senkrecht zur Polarisationsrichtung des aktinischen Lichtes liegt.

Auf diese Weise ist eine mehrfache Wiederbeschreibung des Aufzeichnungsmaterials möglich: Der nach dem Löschvorgang erreichte lichtinduzierte Doppelbrechungswert erreicht einen Wert, der sich um höchstens 20%, bevorzugt 10%, besonders bevorzugt 5% und ganz besonders bevorzugt um höchstens 1% vom vorherigen Wert unterscheidet.

Unter mehrfacher Wiederbeschreibbarkeit versteht man, daß mindestens 2, bevorzugt mindestens 10, besonders bevorzugt mindestens 100 und ganz besonders bevorzugt mindestens 1000 Scheib-/Löschzyklen durchgeführt werden.

Bei der Gruppierung, die mit der elektromagnetischen Strahlung in Wechselwirkung tritt, handelt es sich um einen Azofarbstoff. Das erfindungsgemäße Material enthält folglich mindestens einen Azofarbstoff.

Azofarbstoffe haben beispielsweise die folgende Struktur der Formel (I)



(I),

worin

R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen nichtionischen Substituenten stehen und

m und n unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 bis 2 stehen.

X¹ und X² bedeuten -X¹-R³ bzw. X²-R⁴, worin

X¹ und X² für eine direkte Bindung, -O-, -S-, -(N-R⁵)-, -C(R⁶R⁷)-, -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-NR⁵)-, -(SO₂)-, -(SO₂-O)-, -(SO₂-NR⁵)-, -(C=NR⁸)- oder -(CNR⁸-NR⁵)- stehen,

R³, R⁴, R⁵ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃-bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alke-

nyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(C=O)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(SO₂)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(SO₂)- oder C₆- bis C₁₀-Aryl-(SO₂)- stehen oder

X¹-R³ und X²-R⁴ für Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF₃ oder CCl₃ stehen können,

- 5 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl stehen.

Unter nichtionischen Substituenten sind zu verstehen Halogen, Cyano, Nitro, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, Phenoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-O-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-NH-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-NH-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-O-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-NH-(C=O)- oder C₆- bis C₁₀-Aryl-NH-(C=O)-.

- 10 Die Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- und Arylreste können ihrerseits durch bis zu 3 Reste aus der Reihe Halogen, Cyano, Nitro, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl substituiert sein und die Alkyl- und Alkenylreste können geradkettig oder verzweigt sein.

Unter Halogen ist Fluor, Chlor, Brom und Iod zu verstehen, insbesondere Fluor und Chlor.

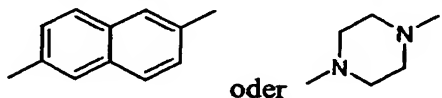
- 15 Bei dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial handelt es sich bevorzugt um polymeres oder oligomeres organisches, amorphes Material besonders bevorzugt um ein Seitenkettenpolymer.

Die Hauptketten des Seitenkettenpolymeren entstammen den folgenden Grundstrukturen: Polyacrylat, Polymethacrylat, Polysiloxan, Polyhamstoff, Polyurethan, Polyester oder Zellulose. Bevorzugt sind Polyacrylat und Polymethacrylat.

- 20 Die Farbstoffe, insbesondere die Azofarbstoffe der Formel (I) sind an diese Polymergerüste kovalent gebunden, in der Regel über einen Spacer. Beispielsweise steht X¹ (oder X²) dann für einen solchen Spacer, insbesondere in der Bedeutung X¹-(Q¹)_i-T¹-S¹-, wobei

X¹ die oben angegebene Bedeutung besitzt,

- 25 Q¹ für -O-, -S-, -(N-R⁵)-, -C(R⁶R⁷)-, -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-NR⁵)-, -(SO₂)-, -(SO₂-O)-, -(SO₂-NR⁵)-, -(C=NR⁸)-, -(CNR⁸-NR⁵)-, -(CH₂)_p, p- oder m-C₆H₄- oder einen zweibindigen Rest der Formeln



30

steht,

i für eine ganze Zahl von 0 bis 4 steht, wobei für i > 1 die einzelnen Q¹ verschiedene Bedeutungen haben können,

T¹ für -(CH₂)_p- steht, wobei die Kette durch -O-, -NR⁵-, oder -OSiR¹⁰₂O- unterbrochen sein kann,

S¹ für eine direkte Bindung, -O-, -S- oder -NR⁹- steht,

- 35 p für eine ganze Zahl von 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 steht,

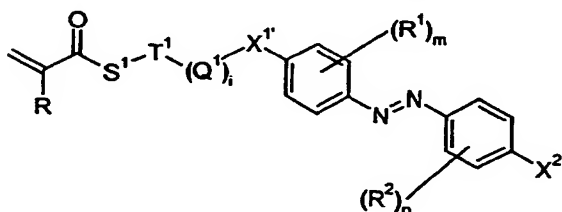
R⁹ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl steht,

R¹⁰ für Methyl oder Ethyl steht und

R⁵ bis R⁸ die oben angegebene Bedeutung besitzen.

Bevorzugte Farbstoffmonomere für Polyacrylate oder -methacrylate haben dann die Formel (II)

40



45

(II),

50

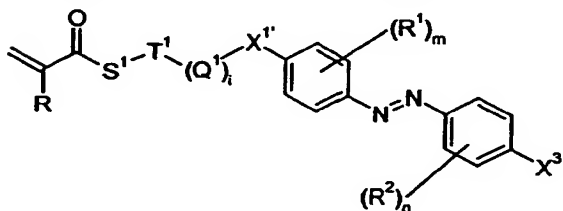
worin

R für Wasserstoff oder Methyl steht und

die anderen Reste die oben angegebene Bedeutung besitzen.

Besonders geeignet sind Farbstoffmonomere der folgenden Formel (IIa)

55



60

(IIa),

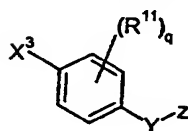
worin

- 65 X³ CN, und alle anderen bekannten elektronenziehenden Substituenten bedeutet, und bevorzugt dann R¹ auch CN ist, und die Reste R, S¹, T¹, Q¹, X¹, und R² sowie i, m und n die oben angegebene Bedeutung haben.

Das erfindungsgemäße polymere oder oligomere organische, amorphe Material kann neben den Farbstoffen, beispielsweise der Formel (I), formanisotrope Gruppierungen tragen. Auch diese sind, in der Regel über einen Spacer, an die Po-

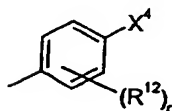
lymergerüste kovalent gebunden.

Formanisotrope Gruppierungen haben beispielsweise die Struktur der Formel (III)



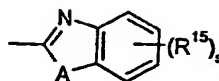
(III),

worin Z für einen Rest der Formeln



(IIIa)

oder



(IIIb)

steht, worin

A für O, S oder N-C₁- bis C₄-Alkyl steht,

X³ für -X³-(Q²)_j-T²-S²- steht,

X⁴ für X⁴-R¹³ steht,

X³ und X⁴ unabhängig voneinander für eine direkte Bindung, -O-, -S-, -(N-R⁵)-, -C(R⁶R⁷)-, -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-NR⁵)-, -(SO₂)-, -(SO₂-O)-, -(SO₂-NR⁵)-, -(C=NR⁸)- oder -(CNR⁸-NR⁵)- stehen,

R⁵, R⁶ und R¹³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(C=O)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(SO₂)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(SO₂)- oder C₆- bis C₁₀-Aryl-(SO₂)- stehen oder

X⁴-R¹³ für Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF₃ oder CCl₃ stehen kann,

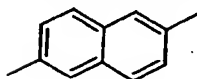
R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl stehen,

Y für eine einfache Bindung, -COO-, OCO-, -CONH-, -NHCO-, -CON(CH₃)-, -N(CH₃)CO-, -O-, -NH- oder -N(CH₃)- steht,

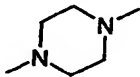
R¹¹, R¹², R¹⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, Phenoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-O-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-NH-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-NH-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-O-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-NH-(C=O)- oder C₆- bis C₁₀-Aryl-NH-(C=O)- stehen,

q, r und s unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 bis 2 stehen,

Q² für -O-, -S-, -(N-R⁵)-, -(C=NR⁸)-, -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-NR⁵)-, -(SO₂)-, -(SO₂-O)-, -(SO₂-NR⁵)-, -(C=NR⁸)-, -(CNR⁸-NR⁵)-, -(CH₂)_p-, p- oder m-C₆H₄- oder einen zweibindigen Rest der Formeln



oder



steht,

j für eine ganze Zahl von 0 bis 4 steht, wobei für j > 1 die einzelnen Q¹ verschiedene Bedeutungen haben können,

T² für -(CH₂)_p steht, wobei die Kette durch -O-, -NR⁹-, oder -OSiR¹⁰₂O- unterbrochen sein kann,

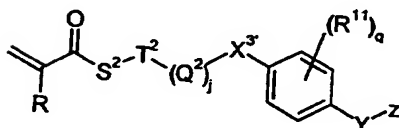
S² für eine direkte Bindung, -O-, -S- oder -NR⁹- steht,

p für eine ganze Zahl von 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 steht,

R⁹ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl steht und

R¹⁰ für Methyl oder Ethyl steht.

Bevorzugte Monomere mit solchen formanisotropen Gruppierungen für Polyacrylate oder -methacrylate haben dann die Formel (IV)



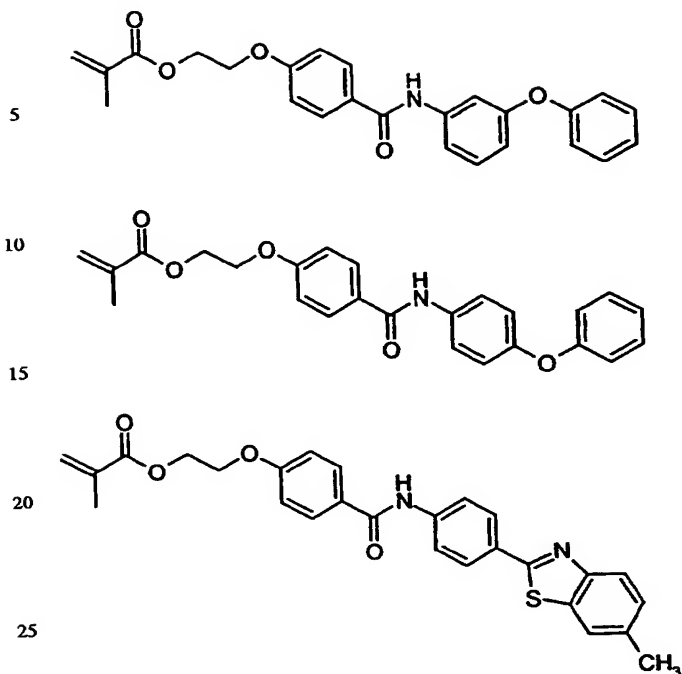
(IV),

worin

R für Wasserstoff oder Methyl steht und

die anderen Reste die oben angegebene Bedeutung besitzen.

Besonders bevorzugte formanisotrope Monomere der Formel (IV) sind beispielsweise:



Die Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- und Arylreste können ihrerseits durch bis zu 3 Reste aus der Reihe Halogen, Cyano, Nitro, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl substituiert sein und die Alkyl- und Alkenylreste können geradkettig oder verzweigt sein.

Unter Halogen ist Fluor, Chlor, Brom und Iod zu verstehen, insbesondere Fluor und Chlor.

Neben diesen funktionalen Bausteinen können die erfindungsgemäßen Oligo- oder Polymeren auch Bausteine enthalten, die hauptsächlich zur Erniedrigung des prozentualen Gehalts an funktionalen Bausteinen, insbesondere an Farbstoffbausteinen, dienen. Neben dieser Aufgabe können sie auch für andere Eigenschaften der Oligo- oder Polymeren verantwortlich sein, z. B. die Glasübergangstemperatur, Flüssigkristallinität, Filmbildungseigenschaft, usw.

Für Polyacrylate oder -methacrylate sind solche Monomeren Acryl- oder Methacrylsäureester der Formel (V)



45 worin

R für Wasserstoff oder Methyl steht und

R¹⁴ für gegebenenfalls verzweigtes C₁- bis C₂₀-Alkyl oder für einen wenigstens eine weitere Acryleinheit enthaltenden Rest steht.

Es können aber auch andere Copolymere enthalten sein.

50 Das Mengenverhältnis zwischen VI, VII und VIII ist beliebig. Bevorzugt beträgt die Konzentration von VI je nach Absorptionskoeffizienten von VI zwischen 0.1 und 100% bezogen auf das jeweilige Gemisch. Das Verhältnis zwischen VI und VII beträgt zwischen 100 : 0 und 1 : 99, bevorzugt zwischen 100 : 0 und 30 : 70, ganz besonders bevorzugt zwischen 100 : 0 und 50 : 50.

Die erfindungsgemäßen Polymeren und Oligomeren besitzen vorzugsweise Glasübergangstemperaturen T_g von mindestens 40°C. Die Glasübergangstemperatur kann beispielsweise nach B. Vollmer, Grundriß der Makromolekularen Chemie, S. 406-410, Springer-Verlag, Heidelberg 1962, bestimmt werden.

Die erfindungsgemäßen Polymeren und Oligomeren besitzen eine als Gewichtsmittel bestimmtes Molekulargewicht von 5.000 bis 2.000.000, vorzugsweise von 8.000 bis 1.500.000, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (ge-
eicht mit Polystyrol).

60 Durch die Struktur der Polymeren und Oligomeren werden die zwischenmolekularen Wechselwirkungen der Strukturelemente der Formeln (VI) untereinander oder der Formeln (VI) und (VII) untereinander so eingestellt, daß die Ausbildung flüssigkristalliner Ordnungszustände unterdrückt wird und optisch isotrope, transparente nichtstreuende Filme, Folien, Platten oder Quader hergestellt werden können. Andererseits sind die zwischenmolekularen Wechselwirkungen dennoch stark genug, daß bei Bestrahlung mit Licht ein photochemisch induzierter, kooperativer, gerichteter Umorientierungsprozeß der photochromen und der nicht photochromen Seitengruppen bewirkt wird.

65 Bevorzugt treten zwischen den Seitengruppen der wiederkehrenden Einheiten der Formel (VI) oder zwischen denen der Formeln (VI) und (VII) Wechselwirkungskräfte auf, die ausreichen, daß die photoinduzierte Konfigurationsänderung der Seitengruppen der Formel (VI) eine gleichgerichtete – sogenannte kooperative – Umorientierung der anderen Seiten-

gruppen ((VI) und/oder (VII)) bewirkt.

In den optisch isotropen amorphen photochromen Polymeren können extrem hohe Werte der optischen Anisotropie induziert werden (Δn bis 0.4).

Durch den Einfluß von aktinischem Licht werden in den Polymeren oder Oligomeren Ordnungszustände generiert und modifiziert und damit die optischen Eigenschaften moduliert.

Als Licht wird polarisiertes Licht verwendet, dessen Wellenlänge im Bereich der Absorptionsbande, vorzugsweise im Bereich der langwelligen $n-\pi^*$ -Bande der wiederkehrenden Einheiten der Formel (VI) liegt.

Die Herstellung der Polymeren und Oligomeren kann nach literaturbekannten Verfahren durchgeführt werden, beispielsweise nach DD 276 297, DE-A 38 08 430, Makromolekulare Chemie 187, 1327-1334 (1984), SU 887 574, Europ. Polym. 18, 561 (1982) und Liq. Cryst. 2, 195 (1987).

Eine weitere Methode das Aufzeichnungsmaterial oder das erfindungsgemäße Polymer herzustellen enthält ein Verfahren, wobei mindestens ein Monomer ohne weiteres Lösungsmittel polymerisiert wird wobei bevorzugt radikalisch polymerisiert wird, und besonders bevorzugt durch radikalische Starter und/oder UV-Licht und/oder thermisch initiiert wird.

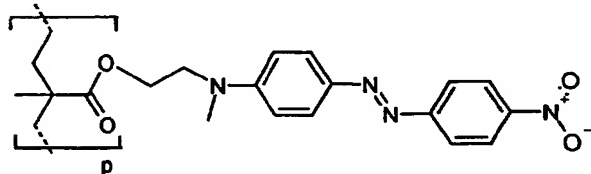
Man arbeitet bei Temperaturen zwischen 20°C und 200°C, bevorzugt zwischen 40°C und 150°C, besonders bevorzugt 50°C und 100°C und ganz besonders bevorzugt um 60°C.

In einer besonderen Ausführungsform wird als radikalischer Starter AIBN verwendet.

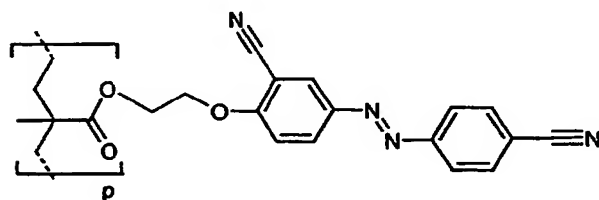
Oft hat es sich als günstig erwiesen, daß man ein weiteres, bevorzugt flüssiges Monomer mit einsetzt. Darunter werden bei den Reaktionstemperaturen flüssige Monomere verstanden, die bevorzugt olefinisch ungesättigte Monomere sind, besonders bevorzugt auf Basis der Acrylsäure und Methacrylsäure, ganz besonders bevorzugt Methylmethacrylat.

Der Anteil der Monomere der Formel (II) beträgt in den Copolymeren bevorzugt 0,1 bis 99,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% und im günstigsten Fall 0,5 bis 2 Gew.-%.

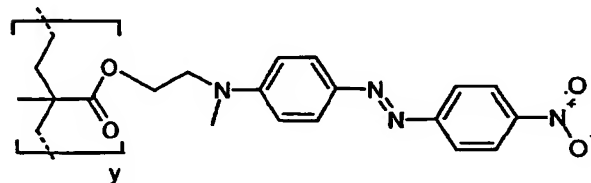
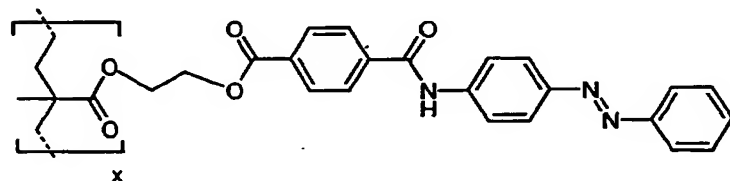
Besonders geeignete Materialien enthalten es mindestens eines der Polymere der Formel XIII bis XX



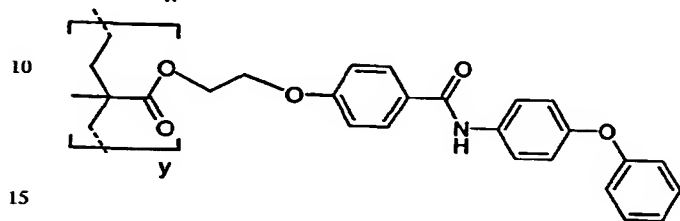
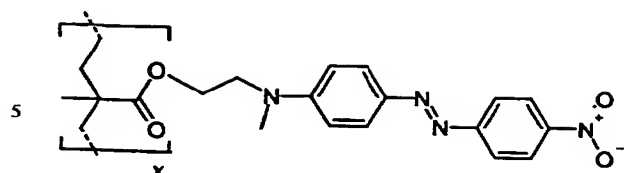
XIII



XIV

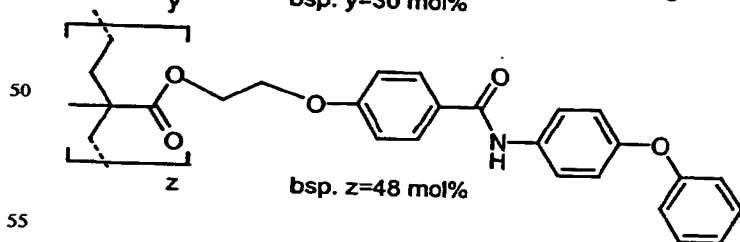
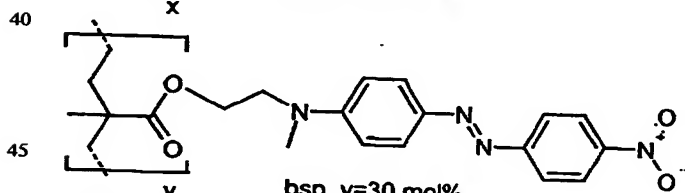
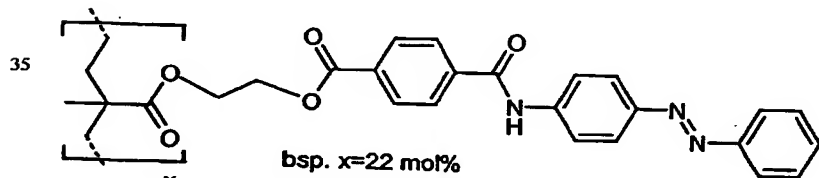
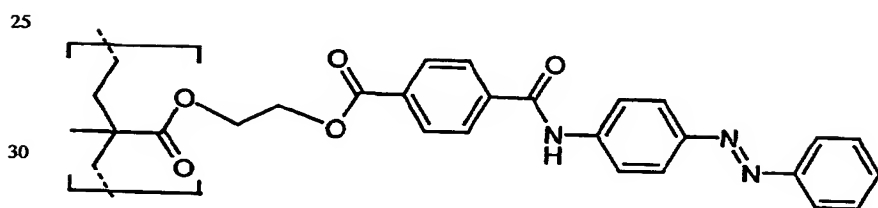


XV



XVI

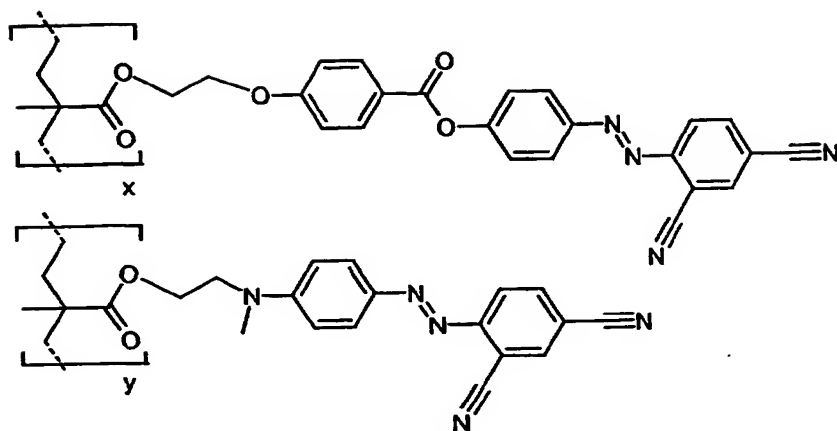
20



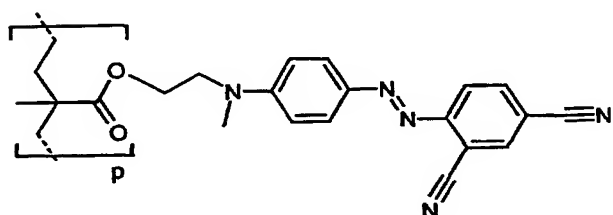
XVII

60

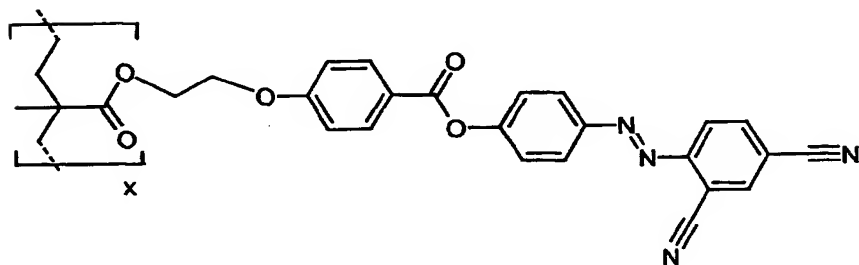
65



XVIII



XIX

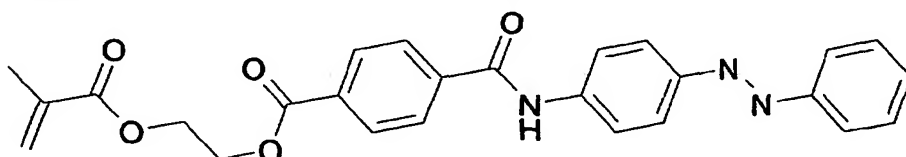


XX

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Herstellverfahren für geeignete Monomere, analog der Formel unter Beispiel 1.2.

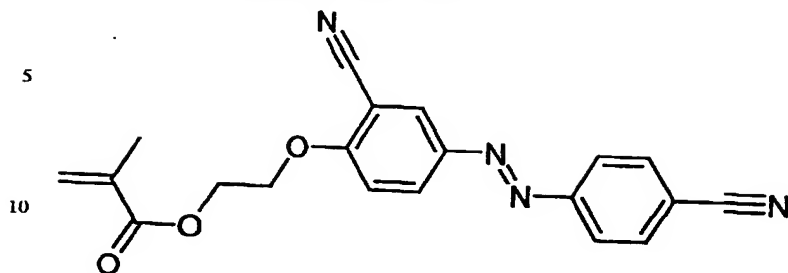
Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß Terephthalsäuredichlorid mit einem Aminoazobenzol oder einem substituierten Aminoazobenzol in mindestens equimolaren Mengen bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und 110°C in einem inerten Lösungsmittel, bspw. Dioxan, gerührt wird, wobei quantitativ das unsymmetrische Teilamid entsteht, welches sofort abgesaugt werden kann. Der Fachmann sieht sofort, daß natürlich auch substituierte Aminoazobenzole in Frage kommen. Gegebenenfalls wird nochmals mit dem Lösungsmittel gewaschen. Man erhält dann ein, ggf. substituiertes 4(Carboxychlorid)benzoesäure-(4'Phenylazo) benzamid.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein solchermaßen hergestelltes unsymmetrisches Terephthalamid, sowie das, ggf. substituierte unsymmetrische Terephthalamid und das daraus gem. Beispiel 1.2 herstellbare Acrylat, bzw. Methacrylat.



Gegenstand der Erfindung ist auch ein Monomer gem. Beispiel 1.3 der vorliegenden Anmeldung, welches natürlich

auch substituiert hergestellt werden kann.



Die Herstellung von Filmen, Folien, Platten und Quadern gelingt, ohne daß aufwendige Orientierungsverfahren unter Nutzung externer Felder und/oder von Oberflächeneffekten notwendig sind. Sie lassen sich durch Spincoaten, Tauchen, Gießen oder andere technologisch leicht beherrschbare Beschichtungsverfahren auf Unterlagen aufbringen, durch Pressen oder Einfließen zwischen zwei transparente Platten bringen oder einfach als selbsttragendes Material durch Gießen oder Extrudieren präparieren. Solche Filme, Folien, Platten und Quader lassen sich durch schlagartiges Abkühlen, d. h. durch eine Abkühlungsrate von > 100 K/min, oder durch rasches Abziehen des Lösungsmittels auch aus flüssigkristallinen Polymeren oder Oligomeren herstellen, die Strukturelemente im beschriebenen Sinne enthalten.

Bevorzugte Herstellverfahren für Aufzeichnungsmaterialien für binäre und/oder Multibit- und/oder Volumendaten-speicherung enthalten einen Schritt, bei dem das Speichermedium durch Spincoating aufgebracht wird.

Bevorzugte Herstellungsverfahren für holographischer Volumenspeicher enthalten einen Schritt nach einem üblichen Spritzgußverfahren im Bereich bis 300°C , bevorzugt bis 220°C , besonders bevorzugt 180°C .

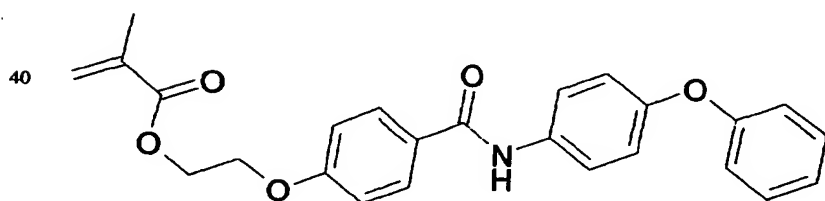
Die Schichtdicke ist $\geq 0,1$ mm, vorzugsweise $\geq 0,5$ mm besonders bevorzugt ≥ 1 mm. Ein besonders bevorzugtes Präparationsverfahren für Schichten im Millimeterbereich stellt das Spritzgußverfahren dar. Hierbei wird die Polymer-schmelze durch eine Düse in eine formgebende Halterung gepreßt, aus der sie nach dem Abkühlen entnommen werden kann.

Beispiele

Beispiel 1

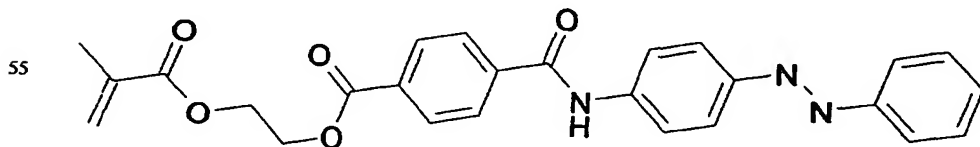
Herstellung der Monomere

1.1.



Zu einer Lösung von 125 g 4-(2-Methacryloyloxy)-ethoxy-benzoesäurechlorid in 200 ml Dioxan werden 85,9 g 4-Aminodiphenylether in 200 ml Dioxan gegeben, 2 h gerührt und das Produkt durch Eingießen der Lösung in 21 Wasser gefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und durch zweimaliges Umkristallisieren aus Isopropanol gereinigt. Die Ausbeute beträgt 80% d. Th. Fp. = 123°C

1.2



Zu einer Lösung von 203 g Terephthalsäuredichlorid in 1000 ml Dioxan werden 59 g 4-Aminoazobenzol in 400 ml Dioxan gegeben, 1 h gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Dioxan nachgewaschen und im Hochvakuum bei 110°C 8 h getrocknet. Die Ausbeute des 4(Carboxychlorid)benzoesäure-(4'Phenylazo) benzamids beträgt 92,8 g. Fp. = 123°C .

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}_2$ (363,81)

Berechnet:

C66,03; H3,88; C19,75; N11,55.

Gefunden:

C66,10; H4,00; C19,70; N11,70.

Zu einer Lösung von 36,4 g dieser Substanz in 200 ml DMF werden 26 g 2-Hydroxyethylmethacrylat in 25 ml Pyridin

gegeben, 2 h bei 100°C gerührt und das Produkt durch Eingießen der Lösung in 1 l Wasser gefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet chromatographisch in Toluol/Ethylacetat (1 : 1) auf Kieselgel gereinigt. Die Ausbeute beträgt 40% d. Th.

Elementaranalyse: $C_{26}H_{23}N_3O_5$ (457,49)

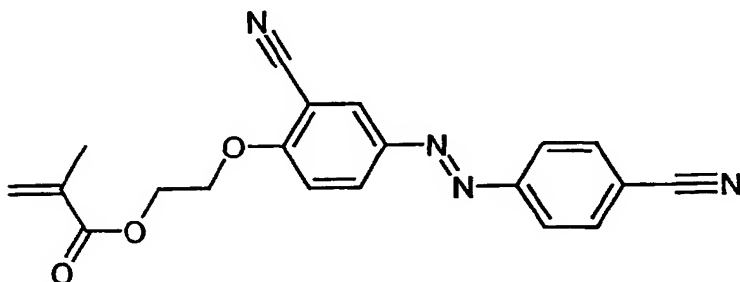
Berechnet:

C68,26; H5,07; N9,18.

Gefunden:

C68,00; H5,10; N9,20.

1.3



4-Hydroxy-3-Brom-4'-Cyanoazobenzol

18,8 g 4-Cyanoanilin werden in 100 ml Wasser bei 60°C erhitzt. Zum Lösen gibt man 10 ml konz. Salzsäure dazu. Man gibt danach noch 115 ml Salzsäure zu, stellt die Temperatur der Lösung auf 0°C, tropft 52 g Nitrosylschwefelsäure langsam zu und läßt 1 h rühren. Diese Lösung wird in einer Lösung aus 27,5 g 2-Bromphenol, 100 ml Methanol und 100 ml Wasser bei 10°C langsam zugetropft. Ein pH-Wert von 6–6,5 wird durch gleichzeitige Zugabe von 10%-ige Natronlauge gehalten. Nach vollständiger Zugabe läßt man die Rührmasse noch eine Stunde reagieren, saugt den Niederschlag ab. Anschließend wäscht man das Produkt mit Wasser und trocknet es. Die Ausbeute des 4-Hydroxy-3-Brom-4'-Cyanoazobenzols beträgt 68 g

4(2-Hydroxyethyloxy)-3-Brom-4'-Cyanoazobenzol

65 g 4-Hydroxy-3-Brom-4'-Cyanoazobenzol werden in 200 ml 4-Methyl-2-pentanon bei ca 120°C gelöst. In dieser Lösung gibt man 40 g 2-Bromethanol, 45 g Kaliumcarbonat und 0,5 g Kaliumiodid zu und läßt die Mischung bei 120°C 24 h rühren. Das Produkt wird in Chloroform aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel einrotiert und der Rest chromatographisch auf Kieselgel in Toluol/Ethylacetat (4/1) gereinigt.

Die Ausbeute des 4(2-Hydroxyethyloxy)-3-Brom-4'-Cyanoazobenzols beträgt 30,7 g. Fp. = 153°C; \square_{\max} = 365 nm (DMF).

Elementaranalyse: $C_{15}H_{12}BrN_3O_2$ (346,19)

Berechnet:

C52,04; H3,49; Br23,08; N12,14.

Gefunden:

C52,30; H3,30; Br22,90; N12,10.

4(2-Hydroxyethyloxy)-3,4'-Dicyanoazobenzol

15 g 4(2-Hydroxyethyloxy)-3-Brom-4'-Cyanoazobenzol werden in 25 ml heißem DMF gelöst. Dann gibt man 4,3 g Kupfercyanid zu und läßt die Reaktionsmischung 5–6 Stunden bei 140°C rühren. Man gibt diese Lösung in ca. 500 ml einer 13%-igen wässrigen Ammoniaklösung und filtriert den Niederschlag ab. Der Niederschlag wird im heißen Dioxan gelöst. Die Lösung wird vom ungelösten Rest abfiltriert, das Dioxan wird einrotiert, das Produkt wird chromatographisch auf Kieselgel in Toluol/THF(1/2) gereinigt und einmal aus Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeute des 4(2-Hydroxyethyloxy)-3,4'-Dicyanoazobenzols beträgt 4,5 g. Fp. = 138°C; \square_{\max} = 356 nm (DMF)

4(2-Methacryloyloxyethyloxy)-3,4'-Dicyanoazobenzol

5,8 g 4(2-Hydroxy ethyloxy)-3,4'-Dicyanoazobenzol werden in 15 ml Dioxan bei 65°C gelöst; 2,4 g Triethylamin werden zugegeben. Man gibt eine Lösung von 3,1 g Methacrylsäurechlorid in 3 ml Dioxan zu, läßt die Reaktionsmischung 2 h bei 65°C rühren und gibt danach in 350 ml Eiswasser. Man saugt den Niederschlag ab und trocknet es. Die Reinigung erfolgt chromatographisch auf Kieselgel in Toluol/THF(1/2). Die Ausbeute des 4(2-Methacryloyloxyethyloxy)-3,4'-Dicyanoazobenzols beträgt 5,9 g. Fp. = 110°C; \square_{\max} = 352 nm (DMF)

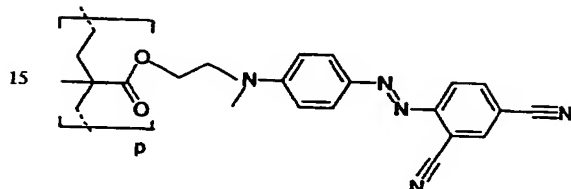
Beispiel 2

Herstellung der Polymere

- 3 g Monomer 1.2 und 0,15 g 2,2'Azoisobuttersäuredinitril wurden in 30 ml DMF in der Argonatmosphäre 24 h bei 70°C gerührt. Das Polymer wird durch Eingießen der Lösung in 200 ml Wasser ausgefallen und durch Aufkochen in Methanol gereinigt.

Beispiel 3

Abb. 1



- Ein 1 mm dickes Glassubstrat wird mit einer dünnen Schicht des Polymers (siehe Abb. 1) versehen. Dies geschieht mit Hilfe der Drehschleudertechnik ("spin coating"). Dabei wird das Polymer bei einer Konzentration von 50 g/l in Tetrahydrofuran gelöst und die Lösung auf das sich mit einer Umdrehungszahl von 2000 min⁻¹ drehende Substrat aufgetropft. Der entstandene Polymerfilm hat typischerweise eine Dicke von 200 nm. Durch die Lagerung des beschichteten Glassträgers für 2 h bei 60°C im Vakuumofen werden Reste des Lösungsmittels aus dem Film entfernt.
- Die so präparierte Probe wird von der Polymerseite mit polarisiertem Laserlicht in senkrechter Inzidenz bestrahlt (Schreibvorgang). Als Lichtquelle dient ein Argon-Ionen-Laser (Firma Continuum) bei der Wellenlänge 514 nm. Die Intensität dieses sog. Schreiblasers beträgt 500 mW/cm². In den Seitengruppenmolekülen des Polymers werden trans-cis-Isomerisierungszyklen induziert, was zu einem Aufbau einer Nettoorientierung der Moleküle weg von der Polarisationsrichtung des Ar-Lasers führt. Diese Moleküldynamik zeigt sich makroskopisch in einer sich ausbildenden Doppelbrechung $\Delta n = n_y - n_x$ in der Polymerfilmebene. Der Brechungsindex in Richtung der Polarisation des Laserlichts (n_x) sinkt bei diesem Prozeß, während der Brechungsindex senkrecht zur Polarisationsrichtung (n_y) anwächst. Die Dynamik läuft bei den gegebenen Belichtungsparametern im Minutenbereich ab.

Experimentell wird der zeitliche Verlauf der induzierten Doppelbrechung bei einer Wellenlänge von 633 nm mit einem Helium-Neon-Laser (typische Intensität: 10 mW/cm²) bestimmt. Dieser Vorgang heißt Auslesen der Doppelbrechung. Das auf die Polymerschicht einfallende Licht dieses sog. Leselasers nimmt einen festen Winkel zwischen 15° und 35° zur Normalen der Schicht ein. Lese- und Schreiblicht überlappen auf der Polymerschicht. Die Polarisationsrichtung des Leselichts nimmt in der Polymerfilmebene einen Winkel von 45° zur Polarisation des Schreiblichts ein. Sie wird beim Durchlaufen der Polymerschicht gedreht, sofern die Schicht doppelbrechend ist. Diese Drehung geht einher mit einem Anwachsen der Leselichtintensität I_s nach einem Analysator, der nach der Probe im Strahlengang steht und Licht senkrecht zur ursprünglichen Polarisationsrichtung durchläßt. In gleichem Maß, wie I_s ansteigt, nimmt die Intensität I_p ab. I_p ist definiert als die transmittierte Intensität nach einem ebenso positionierten Analysator, der aber die ursprüngliche Polarisationsrichtung des Leselasers selektiert. Experimentell werden die beiden Anteile der Polarisationsrichtung parallel und senkrecht zur ursprünglichen Richtung über einen polarisierenden Strahlteiler getrennt und mit Hilfe zweier Si-Photodioden detektiert. Die Doppelbrechung Δn errechnet sich über folgende Relation aus den gemessenen Intensitäten:

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \arcsin \sqrt{\frac{I_s}{I_s + I_p}}$$

- wobei d die Dicke der Polymerschicht und $\lambda = 633$ nm die Lichtwellenlänge des Leselasers bezeichnet. In dieser Formel wird näherungsweise angenommen, daß senkrecht zur Polymerschicht ausgelesen wird.

Abb. 2

Doppelbrechung einer Schicht des Polymers nach Abb. 1 bei Schreib/Löschexperimenten

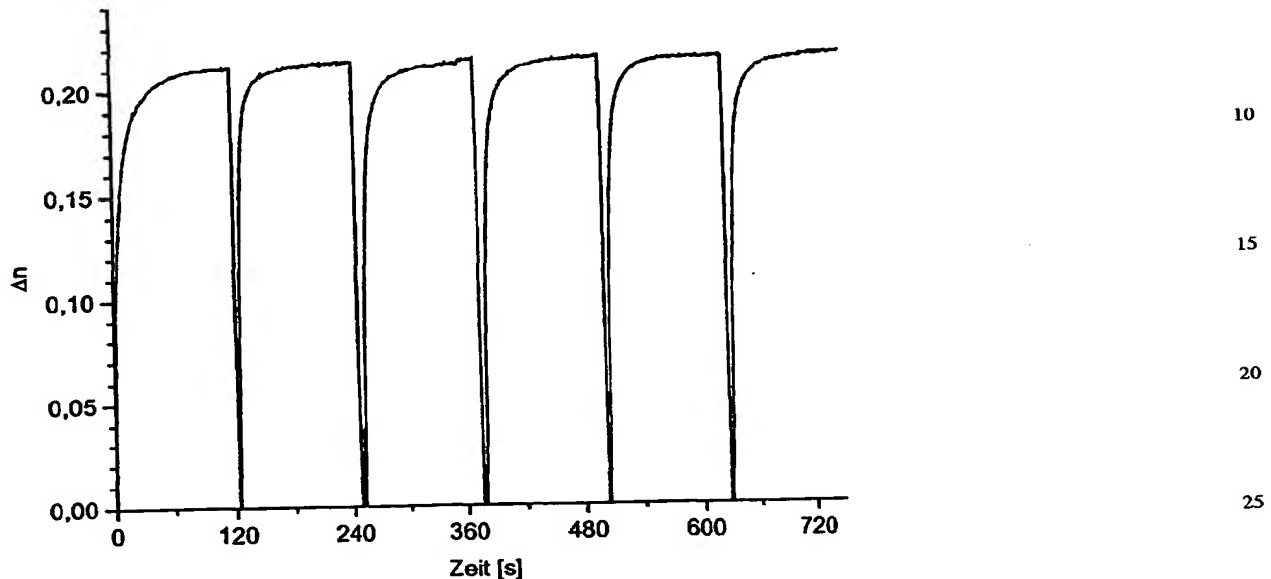


Abb. 2 zeigt den monotonen zeitlichen Anstieg der Doppelbrechung Δn . Ein hoher Doppelbrechungswert zeigt eine hohe Anisotropie in der Orientierungsverteilung der Chromophore in der Filmebene an. Nach 2-minütiger Belichtung der Probe durch den Schreibblaser wird der erste Schreibvorgang abgeschlossen. Die resultierende Phasenverschiebung $\Delta\phi = 2\pi \Delta n d/\lambda$ überschreitet während dieses und der folgenden Schreibvorgänge den Wert $\Delta\phi = \pi$ nicht. Die Doppelbrechung n der Polymerschicht hat nach 2 min nahezu einen Maximalwert von $\Delta n = 0,213 \pm 0,002$ erreicht.

Δn wird durch Drehen der Polarisationsrichtung des Schreiblichts um 90° gelöscht. Dieser Löschvorgang ist abgeschlossen, sobald gilt: $\Delta n = 0$. Dies ist gleichbedeutend mit einem Wert $I_S = 0$, der über eine Diode detektiert wird. Das Löschen geschieht hier deutlich schneller als das Schreiben.

Weitere Schreib-/Löschvorgänge werden nach gleichem Muster direkt an diesen ersten angeschlossen, die Diodensignale aufgezeichnet und die Doppelbrechung errechnet. Es ist in Abb. 2 zu erkennen, daß der Aufbau der Doppelbrechung bei dem zweiten und allen folgenden Schreibvorgängen von der Geschwindigkeit und der Höhe im Rahmen der Meßgenauigkeit vergleichbar ist. Das Polymer bleicht also nicht aus, was an einer sukzessiven Abnahme der Doppelbrechung abzulesen wäre.

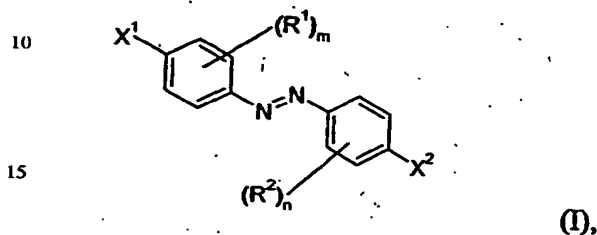
Patentansprüche

1. Optisches Aufzeichnungsmaterial für binäre und/oder Multibit- und/oder Volumendatenspeicherung, enthaltend mindestens einen, bei Bestrahlung durch polarisierte elektromagnetische Strahlung seine räumliche Anordnung verändernden polymeren und/oder oligomeren Azofarbstoff und gegebenenfalls mindestens eine formanisotrope Gruppierung, **dadurch gekennzeichnet**, daß
 - das Absorptionsmaximum des Farbstoffs wenigstens 30 nm, bevorzugt 40 nm von 400 nm verschieden ist
 - und
 - der Farbstoff bei 400 nm eine optische Dichte von höchstens 60% seines Absorptionsmaximums erreicht
 - und
 - eine Wiederbeschreibbarkeit durch Änderung des Polarisationszustandes des aktinischen Lichtes vorliegt, wobei nach einem Lösch-/Wiederschreib-Cyclus eine Intensität von mindestens 80% des ursprünglichen Wertes erreicht wird, und
 - wobei der Schreibvorgang bei sonst gleichen Bedingungen bei 400 nm nicht langsamer abläuft als bei 500 nm und die dabei induzierten Doppelbrechungswerte sich nicht um mehr als 10% von den bei 500 nm induzierten Doppelbrechungswerten unterscheiden.
2. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Absorptionsmaximum (AM) des Farbstoffs kleiner als 370 nm, bevorzugt 360 nm ist.
3. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Absorptionsmaximum des Farbstoffs größer als 450 nm ist.
4. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Copolymer enthalten ist, das mindestens eine Komponente enthält deren AM größer als 450 nm, mindestens eine Komponente enthält, deren AM kleiner als 360 nm ist.
5. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es im Feststoff bei einer Dicke von 250 nm eine optische Dichte ≤ 1 bevorzugt kleiner gleich 0,5, ganz besonders bevorzugt kleiner gleich 0,3 bei einer Wellenlänge in einem Wellenlängenbereich von 380 bis 420 nm, bevorzugt von 390

bis 410 nm, ganz besonders bevorzugt von 395 bis 405 nm besitzt.

6. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der elektromagnetischen Strahlung um Licht im Wellenlängenbereich von Laser bevorzugt zwischen 380 bis 420 nm, besonders bevorzugt zwischen 390 und 410 nm, ganz besonders bevorzugt zwischen 395 und 405 nm handelt.

7. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der chemisch gebundene Farbstoff der Formel (I) entspricht:



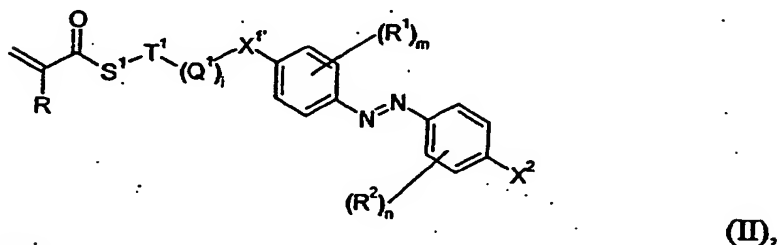
worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen nichtionischen Substituenten stehen und m und n unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 bis 2 stehen, wobei X^1 und X^2 die Bedeutung $-X^1-R^3$ bzw. X^2-R^4 haben, und X^1 und X^2 für eine direkte Bindung, $-O-$, $-S-$, $-(N-R^5)-$, $-C(R^6R^7)-$, $-(C=O)-$, $-(CO-O)-$, $-(CO-NR^5)-$, $-(SO_2)-$, $-(SO_2-O)-$, $-(SO_2-NR^5)-$, $-(C=NR^8)-$ oder $-(CNR^8-NR^5)-$ stehen, R^3 , R^4 , R^5 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl, C_1 - bis C_{20} -Alkyl- $(C=O)-$, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl- $(C=O)-$, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl- $(C=O)-$, C_6 - bis C_{10} -Aryl- $(C=O)-$, C_1 - bis C_{20} -Alkyl- $(SO_2)-$, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl- $(SO_2)-$, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl- $(SO_2)-$ oder C_6 - bis C_{10} -Aryl- $(SO_2)-$ stehen oder

X^1-R^3 und X^2-R^4 für Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF_3 oder CCl_3 stehen können,

R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl stehen, wobei die Empfindlichkeit auf das aktinische Licht des Farbstoffs nach Einschreiben der induzierten Doppelbrechung auf einem endlichen Wert erhalten bleibt, und diese Empfindlichkeit bei mindestens 5%, bevorzugt bei 10%, besonders bevorzugt bei 15%, ganz besonders bevorzugt bei 20% des ursprünglichen Wertes liegt, wenn die Moleküllängsachse senkrecht zur Polarisationsrichtung des aktinischen Lichtes liegt.

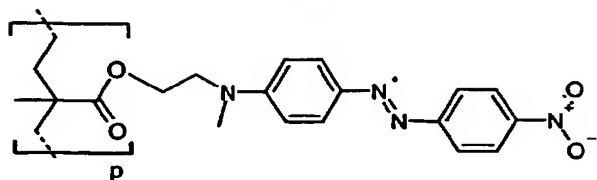
8. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung mindestens ein Monomer der Formel (II) verwendet wird



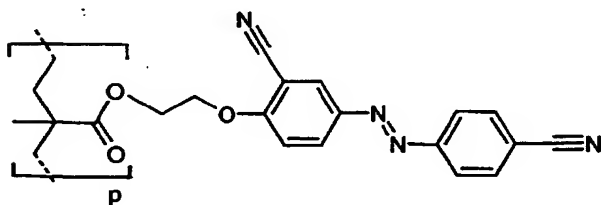
worin

R für Wasserstoff oder Methyl steht und die anderen Reste die bereits angegebene Bedeutung besitzen.

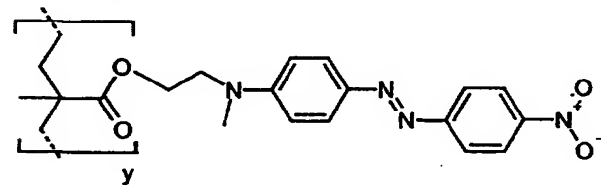
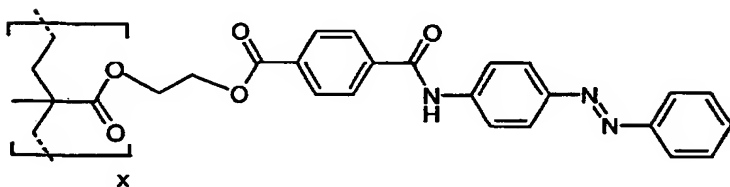
9. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens einen der Polymere der Formel XIII bis XX enthält



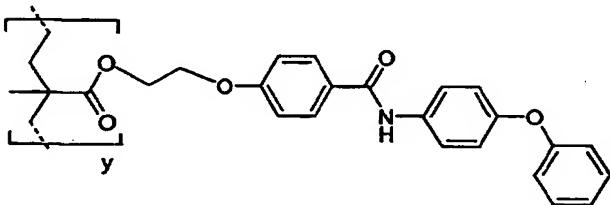
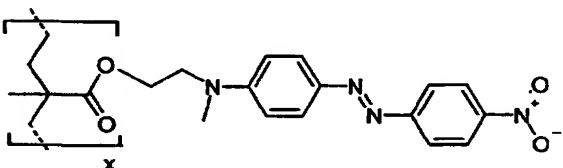
XIII



XIV

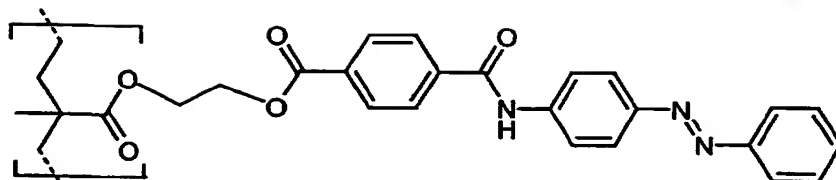


XV

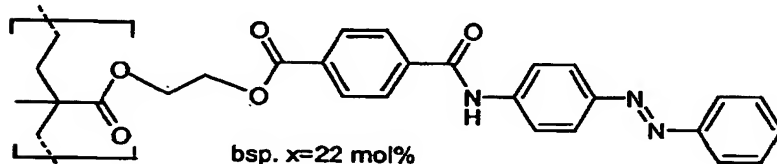


XVI

5



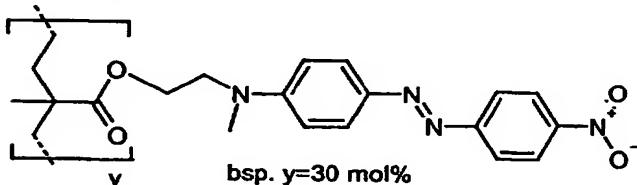
10



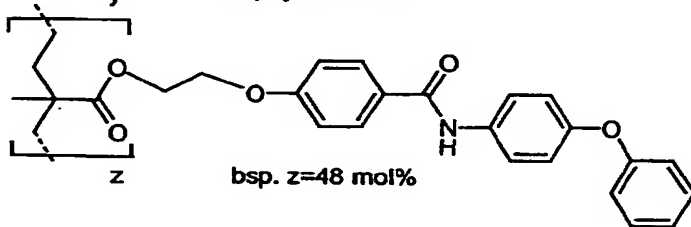
15

bsp. $x=22$ mol%

20

bsp. $y=30$ mol%

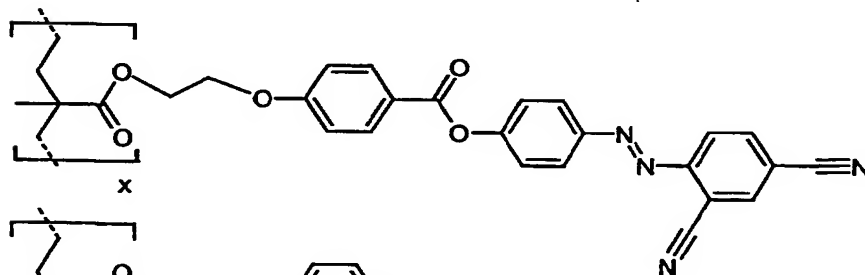
25

bsp. $z=48$ mol%

30

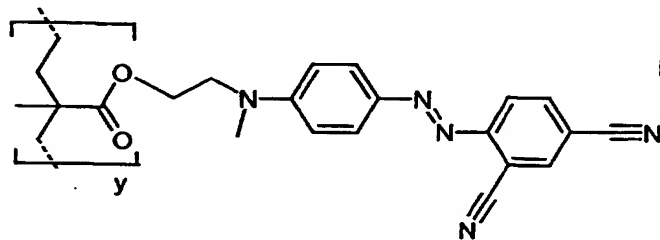
XVII

35



40

45



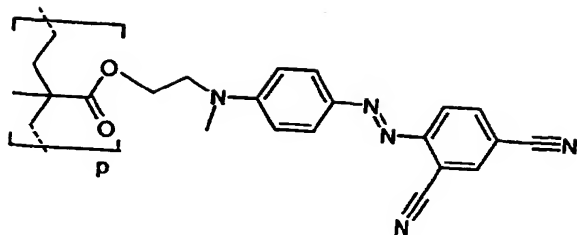
50

XVIII

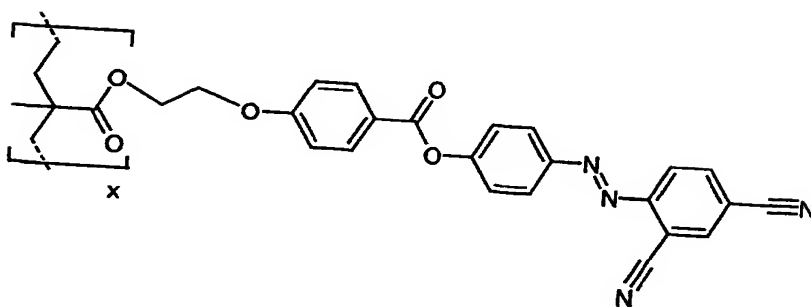
55

60

65



XIX



XX

- wobei bei den Co- und Terpolymeren die Zusammensetzungen variieren können, unter der Maßgabe, daß sich $x + y$ zu 100 mol-%, bzw. $x + y + z$ zu 100 mol% ergänzen.
10. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß p zwischen 10 und 1000 liegt und/oder im Falle der Copolymere $x : y$ zwischen 10 : 90 und 90 : 10 liegt, bevorzugt zwischen 30 : 70, besonders bevorzugt zwischen 40 : 60 und 60 : 40 und ganz besonders bevorzugt bei 50 : 50 und/oder im Falle der Terpolymere $x + y$ größer als 10 mol-% sind, bevorzugt größer als 20 mol-%, besonders bevorzugt größer als 30 mol-% sind.
11. Speicher, dadurch gekennzeichnet, daß ein Aufzeichnungsmaterial gemäß Ansprüchen 1 bis 10 enthalten ist.
12. Speicher nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufzeichnungsmaterial einen oder mehrere freitragende Gegenstände beliebiger Form, bevorzugt ein freitragendes flächenhaftes Gebilde, besonders bevorzugt einen freitragenden Film enthält, wobei in einem Vielschichtaufbau, bevorzugt mindestens eine Substratschicht enthalten ist.
13. Speicher nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich noch eine Reflektionsschicht enthalten ist.
14. Verfahren zur Herstellung des Speicher nach mindestens einem der Ansprüche 11 oder 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß ein Schritt enthalten ist, bei dem das Speichermedium durch Spincoating aufgebracht wird.

- Leerseite -